



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 441**

51 Int. Cl.:

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

C01F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07872402 .8**

96 Fecha de presentación : **19.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2097940**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.09.2009**

54

Título: **Electrodo de gas, su procedimiento de fabricación y sus aplicaciones.**

30

Prioridad: **22.12.2006 FR 06 11280**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.03.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.03.2011

73

Titular/es: **Université Paul Sabatier (Toulouse III)
118 route de Narbonne
31062 Toulouse Cédex, FR
Centre National de la Recherche Scientifique
(CNRS)**

72

Inventor/es: **Lenormand, Pascal;
Grenier, Jean-Claude;
Ansart, Florence;
Mauvy, Fabrice;
Bassat, Jean-Marc y
Fontaine, Marie-Laure**

74

Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 353 441 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 353 441 T3

DESCRIPCIÓN

Electrodo de gas, su procedimiento de fabricación y sus aplicaciones.

5 La invención se refiere a un electrodo de gas que comprende una pluralidad de capas apiladas unas sobre otras a partir de un sustrato sólido tal como un electrólito sólido, estando las distintas capas adaptadas para permitir el paso de especies reactivas a través del espesor de este electrodo, y comprendiendo dichas distintas capas a una primera capa en contacto con dicho sustrato sólido y una última capa que presenta una superficie libre externa que está destinada a ser puesta en contacto con un gas, y en particular con una fuente de oxígeno gaseoso tal como el aire ambiente. Un
10 electrodo de gas -y en particular de aire- de este tipo es en particular aplicable para formar un electrodo -en particular el cátodo- de una célula electrolítica, y en especial de una célula electroquímica de electrólito sólido (llamada SOEC), y en particular de una célula de pila de combustible de óxido sólido (llamada SOFC). Dicho electrodo es igualmente aplicable en la realización de una membrana electroquímica.

15 Las pilas de combustible son dispositivos de producción de energía extremadamente prometedores, pero cuya optimización tecnológica está aún por realizar para permitir su difusión a gran escala, principalmente en aplicaciones para el gran público, y en particular en el terreno de los transportes o de los locales de habitación o industriales. Uno de los problemas que se plantean con estos dispositivos es en particular el de la realización de electrodos de buenas prestaciones a temperaturas razonables (típicamente inferiores a 800°C), estables en el tiempo y que presenten
20 una resistencia de polarización lo más baja posible, o en todo caso lo suficientemente baja como para permitir la obtención de un rendimiento eléctrico aceptable. Por añadidura, este objetivo debe ser alcanzado con la utilización de técnicas de fabricación compatibles, en términos de la rentabilidad y de la viabilidad, con una explotación a escala industrial.

25 Es por ello que estas pilas de combustible, y en particular los electrodos de gas que las constituyen, han sido recientemente objeto de numerosas investigaciones.

Por ejemplo, han sido ya propuestas soluciones que pretenden mejorar la interfase entre el electrodo de aire y el electrólito y/o para tener en cuenta las diferencias de composición y de coeficiente de dilatación térmica entre los
30 materiales constitutivos del electrólito y del electrodo.

Los materiales más comúnmente considerados para realizar un electrodo de aire de este tipo son cerámicas porosas a base de óxido de estructura de perovskita, como por ejemplo las manganitas de lantano dopadas con estroncio LSM (WO 9933134, EP 0510820, FR 2697947, JP 2006012764, JP 2005183279, ...). Con estos materiales se obtiene en
35 el mejor de los casos un valor de resistencia de polarización del orden de 100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800°C. El electrólito sólido es una cerámica densa, generalmente a base de óxido de estructura de fluorita, y el ánodo es un material compuesto poroso de cerámica y metal que está en general constituido por una cerámica del mismo material como el que forma el electrólito sólido, en la cual ha sido dispersado un metal, como por ejemplo níquel.

40 Por otro lado, la WO 2005/099003 describe un nuevo material óxido que puede ser ventajosamente utilizado para realizar un electrodo de gas, y en especial un electrodo de aire que forme el cátodo de una pila de combustible.

Sin embargo, a pesar de todas estas investigaciones no ha sido aún propuesta solución alguna que permita obtener valores de resistencia de polarización y de duración de vida aceptables, especialmente con una gama de temperaturas de funcionamiento comprendida entre 400°C y 800°C.
45

Así pues, la invención pretende resolver este problema proponiendo un electrodo de gas que presente una resistencia de polarización y una duración de vida mejoradas, en especial para una gama de temperaturas de funcionamiento comprendidas entre 400°C y 800°C.
50

En particular, la invención pretende proponer un electrodo de gas que presente, para una temperatura de funcionamiento inferior a 800°C -y en particular comprendida entre 650°C y 800°C-, una resistencia de polarización inferior a 5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.
55

Más en particular, la invención pretende proponer un electrodo de gas de este tipo cuyos costes y técnicas de fabricación sean compatibles con una explotación a escala industrial.

La invención pretende igualmente proponer un procedimiento de fabricación de un electrodo de este tipo, así como una célula electroquímica que incorpore un electrodo de este tipo y presente las mismas ventajas.
60

A tal efecto, la invención se refiere a un electrodo de gas que comprende una pluralidad de capas apiladas unas sobre otras a partir de un sustrato sólido tal como un electrólito sólido, estando las distintas capas adaptadas para permitir el paso de especies reactivas a través del espesor de este electrodo, y comprendiendo dichas capas a una primera capa en contacto con dicho sustrato sólido y una última capa que presenta una superficie libre externa destinada a ser puesta
65 en contacto con un gas, estando cada una de dichas capas constituida por al menos un óxido mixto;

ES 2 353 441 T3

estando dicho electrodo de gas caracterizado por el hecho de que:

- cada una de dichas capas está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las perovskitas y de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la siguiente fórmula general (I):



donde L es un elemento seleccionado de entre los miembros del grupo de las tierras raras, Ni representa al níquel, M es un metal de transición, n es un número entero no nulo, y x , y y δ son números reales que satisfacen las relaciones siguientes:

$$0 \leq x < n+1$$

$$0 \leq y < n$$

$$0 \leq \delta \leq 0,25,$$

- dicha primera capa está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I),
- la microestructura de dicha primera capa es distinta de la microestructura de dicha última capa,
- la porosidad de las distintas capas aumenta desde dicha primera capa, cuya porosidad es la más pequeña, hasta dicha última capa, cuya porosidad es la más grande,
- las distintas capas apiladas unas sobre otras forman una red de materia sólida interconectada entre la superficie libre externa de la última capa y el sustrato sólido, presentando un espesor total superior a $1 \mu\text{m}$.

Un electrodo según la invención se distingue así del estado de la técnica en particular por la selección de los materiales constitutivos de las capas que lo constituyen. Los inventores han constatado en efecto que esta familia específica de materiales permite en la práctica obtener resultados asombrosamente superiores a los de los otros materiales más o menos similares contemplados hasta la fecha dentro del marco de la realización de un electrodo de gas, y ello sin que pueda darse explicación científica precisa alguna a estos resultados sorprendentes.

Además, un electrodo según la invención se distingue igualmente por el hecho de que las distintas capas que lo constituyen presentan una microestructura heterogénea, es decir, que varía de una capa a la otra. En particular, ventajosamente y según la invención, la microestructura de la primera capa es distinta de la de la capa superpuesta en contacto con esta primera capa. Esta diferencia de microestructuras proviene en particular del hecho de que las capas son realizadas por procedimientos de deposición distintos, con materiales que, si bien pertenecen a la misma familia (fórmula (I) anteriormente mencionada), son distintos (principalmente debido a las distintas proporciones para los distintos elementos constitutivos del material), y con parámetros igualmente distintos en cuanto al espesor, a los tamaños de los granos de material depositados, a los tamaños de los poros, etc. En particular, en un electrodo según la invención la primera capa presenta ventajosamente características macroscópicas que se sitúan en la escala nanométrica (es decir, con dimensiones comprendidas entre 1 nm y 1000 nm), mientras que la última capa, y más en particular todas las capas superpuestas a la primera capa, presentan características macroscópicas que se sitúan en la escala micrométrica (es decir, con dimensiones comprendidas entre $1 \mu\text{m}$ y $1000 \mu\text{m}$). En particular, en un electrodo según la invención la microestructura de las distintas capas es tal que la porosidad aumenta desde la primera capa hasta la última capa. A pesar de esto, las distintas capas apiladas forman una red de materia sólida interconectada entre la superficie libre externa de la última capa y el sustrato sólido, de forma tal que las especies iónicas y los electrones pueden circular en contacto con esta red atravesando el espesor del electrodo.

Esta combinación de características particulares permite obtener resultados inéditos, principalmente en cuanto a la resistencia de polarización a baja temperatura, es decir, a una temperatura comprendida entre 400°C y 800°C .

Un electrodo según la invención está del mismo modo ventajosamente caracterizado por la totalidad o parte de las características siguientes:

- dicha última capa está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las perovskitas y de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I), y todas las otras capas están constituidas por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula general (I); o dicho de otro modo, solamente la última capa puede estar eventualmente formada por una estructura de perovskita o incorporar al menos un óxido mixto que presente la estructura de una perovskita; y como variante, todas

ES 2 353 441 T3

las capas están constituidas por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula general (I);

- los elementos L y M son los mismos para todas las susodichas capas del electrodo;
- la diferencia de microestructuras proviene de proporciones distintas para los distintos elementos constitutivos del material; es decir que los valores de los parámetros n , x , y y δ de la fórmula (I) varían de una capa a la otra (tanto si los elementos L y M son el mismo como si no son el mismo); y preferiblemente los elementos L y M son los mismos para todas las susodichas capas del electrodo y los valores de los parámetros n , x , y y δ de la fórmula (I) varían de una capa a la otra;
- L es un elemento seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de La, Pr, Nd, Sm, Eu, Er y Gd, y M es un metal de transición seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de Fe, Co y Mn;
- dicha primera capa está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I) con $n-x \neq 1$;
- para dicha primera capa, se tiene que $(n+1-x)/(n-y) < 2$;
- dicha primera capa está constituida por un óxido mixto de fórmula $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$, siendo L seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de La, Pr y Nd;
- dicha última capa está constituida por un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de $LNiO_3$, $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$, $L_3Ni_2O_{7-\delta}$ y $L_4Ni_3O_{10-\delta}$, siendo L seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de La, Pr y Nd;
- dicha primera capa está constituida por partículas sólidas elementales unidades en contacto unas con otras, siendo el tamaño medio de estas partículas elementales inferior a 300 nm;
- el espesor de dicha primera capa es inferior a 200 nm -y en particular del orden de 50 nm-;
- dicha última capa está constituida por partículas sólidas elementales que forman entre ellas poros abiertos y constituyen una red interconectada de materia sólida a través de todo su espesor;
- dicha última capa está constituida por partículas sólidas elementales unidas en contacto unas con otras, estando el tamaño medio de estas partículas elementales comprendido entre 100 nm y 5 μm ;
- dicho electrodo según la invención comprende entre dos y cinco capas apiladas sobre el sustrato sólido, presentando las distintas capas apiladas un espesor total comprendido entre 1 μm y 15 μm ;
- dicha primera capa presenta una porosidad inferior a un 10% volumétrico;
- dicha última capa presenta una porosidad superior a un 10% e inferior a un 50% volumétrico;
- dicho electrodo según la invención presenta una pluralidad de capas superpuestas a dicha primera capa en contacto con el sustrato sólido, y cuya porosidad es creciente desde dicha primera capa hasta dicha última capa;
- cada una de dichas capas resulta de al menos una deposición seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de una deposición de barbotina, una deposición de sol cargado y una deposición sol-gel;
- al menos una capa intermedia entre dicha primera capa y dicha última capa resulta de al menos una deposición seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de una deposición de barbotina y una deposición de sol cargado;
- dicha primera capa resulta de al menos una deposición sol-gel;
- dicha última capa resulta de al menos una deposición seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de una deposición de barbotina y una deposición de sol cargado;
- de entre las distintas capas, dicha primera capa es la que presenta la mayor conductividad iónica;
- dicha primera capa está hecha de un material cuya conductividad iónica es superior o igual a $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$;
- dicha última capa está hecha de un material cuya conductividad iónica es superior a $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y cuya conductividad electrónica es superior a $50 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

ES 2 353 441 T3

La invención se extiende a un procedimiento de fabricación de un electrodo según la invención. La invención se refiere así a un procedimiento de fabricación de un electrodo de gas en el cual se apila una pluralidad de capas unas sobre otras a partir de un sustrato sólido tal como un electrólito sólido, siendo las distintas capas realizadas para permitir el paso de especies reactivas a través del espesor de este electrodo, y comprendiendo dichas distintas capas a una primera capa en contacto con dicho sustrato sólido y una última capa que presenta una superficie libre externa que está destinada a ser puesta en contacto con un gas, estando cada una de dichas capas constituida por al menos un óxido mixto; estando dicho procedimiento de fabricación caracterizado por el hecho de que:

- se realiza cada una de dichas capas de forma tal que la misma esté constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las perovskitas y de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la siguiente fórmula general (I):



donde L es un elemento seleccionado de entre los miembros del grupo de las tierras raras, Ni representa al níquel, M es un metal de transición, n es un número entero no nulo, y x, y y δ son números reales que satisfacen las relaciones siguientes:

$$0 \leq x < n+1$$

$$0 \leq y < n$$

$$0 \leq \delta \leq 0,25,$$

- dicha primera capa se realiza de forma tal que está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I);
- se realiza dicha primera capa según un procedimiento de deposición distinto del procedimiento de deposición con el cual se realiza dicha última capa, de forma tal que:
 - la microestructura de dicha primera capa es distinta de la microestructura de dicha última capa;
 - la porosidad de las distintas capas aumenta desde dicha primera capa, cuya porosidad es la más pequeña, hasta dicha última capa, cuya porosidad es la más grande;
- se realizan las distintas capas apiladas de forma tal que las mismas forman una red de materia sólida interconectada entre la superficie libre externa de la última capa y el sustrato sólido, presentando un espesor total superior a 1 μ m.

Ventajosamente, en un procedimiento según la invención se realiza cada una de las capas del electrodo, y principalmente dicha primera capa y/o dicha última capa, de forma tal que dicho electrodo sea conforme a la totalidad o a parte de las características anteriormente mencionadas.

En particular, ventajosamente y según la invención se realiza dicha primera capa con un procedimiento de deposición distinto del procedimiento de deposición de la capa superpuesta en contacto con esta primera capa. Se deposita dicha primera capa sobre el sustrato sólido mediante al menos una deposición sol-gel en la cual se mezclan en un solvente especies precursoras destinadas a formar al menos un óxido mixto, después se mezcla la suspensión con una matriz de polímero orgánico, después se aplica esta mezcla sobre el sustrato sólido, y después se somete al conjunto a un tratamiento térmico adaptado para ocasionar la cristalización de cada óxido mixto y la descomposición de la matriz de polímero orgánico.

Igualmente de manera ventajosa y según la invención, se aplica dicha última capa realizando al menos una deposición de barbotina en la cual se realiza una barbotina que contiene partículas sólidas de al menos un óxido mixto dispersadas en un medio líquido, después se aplica esta barbotina en forma de al menos una capa, y después se somete al conjunto a un tratamiento adaptado para provocar la evacuación del medio líquido. Así, en esta variante de la invención se aplica dicha última capa mediante una deposición de barbotina.

Como variante, también puede aplicarse dicha última capa por medio de una deposición de sol cargado. Para hacer esto, ventajosamente y según la invención se aplica dicha última capa realizando al menos una deposición de sol cargado en la cual se realiza una suspensión que contiene partículas sólidas dispersadas en un medio líquido que contiene precursores de especies destinadas a formar al menos un óxido mixto, después se aplica esta suspensión en forma de al menos una capa, y después se somete al conjunto a un tratamiento adaptado para ocasionar la deposición y la cristalización de los óxidos mixtos y la evacuación de la fase líquida.

ES 2 353 441 T3

Ventajosamente y según la invención, se aplica cada capa intermedia entre dicha primera capa y dicha última capa realizando al menos una deposición de barbotina y/o al menos una deposición de sol cargado como se ha indicado anteriormente. Preferiblemente se aplica cada capa superpuesta a dicha primera capa hasta la última capa utilizando el mismo procedimiento de deposición (de barbotina o de sol cargado).

5

Por otro lado, ventajosamente y según la invención, el sustrato sólido es un electrólito sólido estanco a los gases (no poroso) seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las cerámicas conductoras de aniones O^{2-} y de las cerámicas conductoras de protones.

10 Los óxidos mixtos que responden a la fórmula (I) son fases de la serie de Ruddlesden-Popper ($L_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$). Las fases de Ruddlesden-Popper son bien conocidas (véase por ejemplo la publicación M. Greenblatt "Ruddlesden-Popper nickelates $L_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$; structure and properties", Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2 (1997) p. 174-183) y han sido objeto de estudios relativos principalmente a sus propiedades magnéticas y eléctricas. Se ha considerado igualmente utilizar ciertos óxidos de estos óxidos mixtos a título de electrodo poroso (véase por ejemplo la publicación F. Mauvy *et al.* "Oxygen reduction on porous $Ln_2NiO_{4+\delta}$ electrodes", Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2669-2672). Sin embargo, los mejores valores de resistencia de polarización que han sido obtenidos hasta la fecha con estos materiales para una temperatura de funcionamiento del orden de 800°C, son del orden de 10 $\Omega.cm^2$.

20 Los inventores han constatado ahora con sorpresa que la utilización de tales óxidos mixtos seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de las perovskitas y de las fases de Ruddlesden-Popper conformes a la fórmula (I) permite en la práctica realizar un electrodo formado por distintas capas apiladas como se ha indicado anteriormente, y ello por medio de procedimientos industriales sencillos y económicos, del tipo de una deposición sol-gel y/o una deposición de barbotina y/o una deposición de sol cargado, controlando al mismo tiempo con precisión:

25

- la porosidad y el gradiente de porosidad dentro del espesor del electrodo;
- las propiedades de conducción iónica y electrónica en el seno del electrodo, y por lo tanto sus prestaciones eléctricas;
- los coeficientes de dilatación térmica de las distintas capas superpuestas para hacerlas compatibles unas con otras;

30

y evitando la formación de fases nocivas, principalmente por difusión catiónica, durante la utilización del electrodo, en la interfase entre el electrodo y el electrólito.

35

Un electrodo según la invención presenta prestaciones inesperadas en cuanto a la estabilidad en el tiempo y a la resistencia de polarización. En particular, un electrodo según la invención puede presentar, para una temperatura de funcionamiento inferior a 800°C -y en particular comprendida entre 650°C y 800°C-, una resistencia de polarización inferior a 5 $\Omega.cm^2$ -y en particular del orden de 1 $\Omega.cm^2$ a 800°C-.

40

La invención es en particular ventajosamente aplicable para la realización de un electrodo de gas de una célula electroquímica. En consecuencia, la invención se extiende a una célula electroquímica que comprende al menos un electrodo de gas según la invención. Más en particular, la invención se extiende a una célula electroquímica de pila de combustible caracterizada por el hecho de que comprende un electrólito sólido que lleva un cátodo formado por un electrodo de aire según la invención.

45

En una célula electroquímica según la invención, el electrodo de gas presenta una forma globalmente plana o una forma globalmente cilíndrica -y en particular cilíndrica de revolución-, o cualquiera otra forma.

50

Otros objetivos, características y ventajas de la invención quedarán de manifiesto a la luz de la siguiente descripción que se refiere a los ejemplos que se dan a continuación y a las figuras adjuntas, en las cuales:

55 - la figura 1 es un esquema que ilustra en sección un electrodo de gas según un primer ejemplo de realización de la invención;

60

- la figura 2 es un esquema que ilustra en sección un electrodo de gas según un segundo ejemplo de realización de la invención;

- la figura 3 es un esquema que ilustra en sección un electrodo de gas según un tercer ejemplo de realización de la invención;

65 - la figura 4 es un diagrama que ilustra valores de resistencia de polarización específica obtenidos con distintas muestras de electrodos de gas según la invención;

- las figuras 5a, 5b, 5c y 5d son fotografías que ilustran con distintos aumentos la estructura de un electrodo de gas según un ejemplo de realización de la invención.

ES 2 353 441 T3

Un electrodo de gas según la invención está constituido por una pluralidad de capas 2, 3, 4 superpuestas unas sobre las otras a partir de un sustrato sólido 1 formado por una cerámica densa.

La primera capa 2 está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la siguiente fórmula general (I):



donde L es un elemento seleccionado de entre los miembros del grupo de las tierras raras, Ni representa al níquel, M es un metal de transición, n es un número entero no nulo, x , y y δ son números reales que satisfacen las relaciones siguientes:

$$0 \leq x < n+1$$

$$0 \leq y < n$$

$$0 \leq \delta \leq 0,25.$$

Cada una de las otras capas 3, 4 está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las perovskitas y de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula general (I) anteriormente mencionada. Con preferencia, cada una de dichas capas 2, 3 está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta únicamente de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I), con excepción de la última capa 4, que está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo de las perovskitas y de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I), es decir, que puede comprender al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo de las perovskitas.

La estructura cristalográfica de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I), que puede también ser representada por (LO) $(L_{n-x}Ni_{n-y}M_yO_3)_n$, está formada por n capas de perovskitas octaédricas oxigenadas $Ni_{n-y}M_yO_6$. Los átomos de oxígeno forman una hoja cuya estructura es del tipo NaCl. El número n representa al número de capas de perovskitas unidas entre sí por el vértice de los octaedros, y δ representa al número de átomos de oxígeno intersticial insertados en la capa de LO (véase por ejemplo la publicación M. Greenblatt "Ruddlesden-Popper nickelates $L_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$: structure and properties", Current opinion in Solid State & Materials Science, 2 (1997) p. 174-183).

En un electrodo de gas según la invención, la primera capa 2 depositada en contacto con el sustrato sólido 1 está formada por una película delgada cuya microestructura presenta características dimensionales que se sitúan en la escala nanométrica.

La última capa 4, y preferiblemente cada una de las capas 3, 4 superpuestas a esta primera capa 2, está formada por una capa de mayor espesor realizada con un material perteneciente a la familia anteriormente mencionada, pero que en lo relativo a su microestructura es distinto de la primera capa 2. La última capa 4, y preferiblemente cada una de las capas 3, 4 superpuestas a esta primera capa 2, es realizada según un procedimiento de deposición distinto, y de forma tal que presenta una microestructura cuyas características dimensionales se sitúan en la escala micrométrica.

Preferiblemente, L es un elemento seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de La, Pr, Nd, Sm, Eu, Er y Gd, y M es un metal de transición seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de Fe, Co y Mn.

Nada impide sin embargo hacer que varíe la naturaleza de los elementos L y M de una capa a la otra en el seno de un mismo electrodo según la invención. Sin embargo, ventajosamente, dentro de un electrodo según la invención, los elementos L y M son los mismos para todas las susodichas capas del electrodo. Se deriva de ello en particular una mejor afinidad química, una mejor compatibilidad termomecánica y menos problemas ligados a los fenómenos de difusión de los elementos constitutivos del electrodo unos en otros.

El sustrato sólido 1 es un electrólito sólido denso, es decir no poroso y por lo tanto estanco a los gases. Un electrólito sólido denso de este tipo puede ser seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las cerámicas conductoras de aniones O^{2-} y de las cerámicas conductoras de protones. Más en particular, el sustrato sólido 1 es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de:

- Los materiales conductores protónicos, y en particular aquéllos que presentan una de las estructuras siguientes:

- Estructura de perovskita $AB_{1-x}M_xO_3$:

- o Ejemplos: $Ba(Zr, Yb)O_3$, $Sr(Ce, Y)O_3$

ES 2 353 441 T3

- Estructura de brownmillerita: $A_2B_2O_5$:
 - o Ejemplo: $Sr_2Gd_2O_5$
- 5 - Estructura de pirocloro: $A_2B_2O_7$
 - o Ejemplo: $Er_2Ti_2O_7$
- 10 - Estructura de monacita: LBO_4
 - o Ejemplo: $La_{0,995}Sr_{0,005}NbO_4$
- Estructura de sesquióxido:
 - 15 o Ejemplo: Er_2O_3 dopado
- Fosfato: LPO_4
 - 20 o Ejemplo: $LaPO_4$
- los materiales conductores aniónicos del oxígeno, y en particular aquéllos que presentan una de las estructuras siguientes:
 - 25 - Estructura de perovskita $AB_{1-x}M_xO_3$:
 - o Ejemplos: $La_{0,9}Ba_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$
 - Estructura de brownmillerita: $A_2B_2O_5$:
 - 30 o Ejemplo: $Ba_2In_2O_5$
 - Estructura de fluorita AO_2 :
 - 35 o Ejemplo: circonio itriado: $(Zr,Y)O_2$
 - Estructura de apatita: $L_{10}M_6O_{24}$,
 - 40 o Ejemplo: $La_{10}Si_6N_{27}$
 - Estructura de Aurivillius $(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_x)$
 - 45 o Ejemplos: $Bi_3Nb_{0,1}Zr_{0,9}O_{6,55}$, $Bi_5TiNbWO_{15}$, $Bi_4Ti_3O_{12}$
 - Estructura $L_2Mo_2O_9$
 - o Ejemplo: $La_2Mo_2O_9$
 - Estructura de pirocloro $L_2Zr_2O_7$.

50 En las fórmulas genéricas de las estructuras anteriormente mencionadas, A designa a un elemento alcalino o alcalinotérreo, B y M designan a metales de transición pertenecientes a los grupos 3 a 14 de la clasificación periódica, y L designa a una tierra rara.

55 La primera capa 2 es realizada de forma tal que:

- queda constituida por partículas sólidas elementales unidas en contacto unas con otras, siendo el tamaño medio de estas partículas elementales inferior a 300 nm;
- 60 - y presenta un espesor total inferior a 200 nm -típicamente del orden de 50 nm-; una porosidad volumétrica inferior al 10% -típicamente comprendida entre el 1% y el 5%-; y una conductividad iónica superior o igual a $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ - típicamente del orden de $5 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

65 Para hacer esto, puede ventajosamente utilizarse un procedimiento de deposición del tipo de los de deposición sol-gel. En un procedimiento de este tipo, se mezclan en un medio líquido neutro precursores de especies aptas para formar al menos un óxido mixto, después se mezcla esta suspensión con una matriz de polímero orgánico, después se aplica esta mezcla sobre el sustrato sólido, y después se somete al conjunto a un tratamiento térmico adaptado para ocasionar

ES 2 353 441 T3

la cristalización de cada óxido mixto y la descomposición de la matriz de polímero orgánico. Con un procedimiento de este tipo, puede en particular ajustarse la porosidad de la capa obtenida haciendo variar la proporción de matriz de polímero orgánico con respecto a los precursores inorgánicos. Típicamente, la relación molar entre la cantidad de matriz de polímero orgánico y la cantidad de precursores inorgánicos está comprendida entre cuatro y seis. La concentración de los precursores utilizados en la suspensión inicial permite por otro lado controlar el espesor total de la capa que se forma. En la práctica, este procedimiento puede ser puesto en ejecución por medio de cualquier técnica conocida, y preferiblemente según la técnica llamada de revestimiento por inmersión ("dip-coating"), en la cual el sustrato sólido es sumergido en la mezcla líquida, después es extraído de esta mezcla con una velocidad controlada, y después es sometido a un tratamiento térmico a alta temperatura, generalmente superior a 700°C.

Además, para realizar esta primera capa 2 se utiliza preferiblemente un material constituido por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I) con $n-x \neq 1$. Más en particular, dicho material se selecciona de forma tal que $(n+1-x)/(n-y) < 2$.

Se han obtenido excelentes resultados con una primera capa 2 constituida por un óxido mixto de fórmula $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$, siendo L seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de La, Pr y Nd.

Se superpone a esta primera capa 2 al menos otra capa 3, 4 distinta. El número de capas superpuestas puede ser variable. Los inventores han constatado sin embargo que a partir de un número de capas superpuestas superior a cinco, no resultan sensiblemente mejoradas las prestaciones del electrodo. En consecuencia, un electrodo según la invención comprende ventajosamente un número total de capas superpuestas sobre el sustrato sólido comprendido entre dos y cinco.

Sea como fuere, las distintas capas 3, 4 superpuestas a la primera capa 2 están constituidas por un material que corresponde a la misma familia (fórmula (I)), siendo preferiblemente los elementos L y M idénticos en todas las capas del mismo electrodo, pero haciéndose únicamente que varíen eventualmente de una capa a la otra las proporciones de los distintos elementos en la fórmula (I), es decir, los valores de los parámetros n , x , y y δ de la fórmula (I).

Además, las distintas capas 3, 4 superpuestas a la primera capa 2 presentan una microestructura distinta de la de la primera capa 2. Esta variación de microestructuras puede resultar en particular de la utilización de un distinto procedimiento de deposición. Los inventores han constatado en efecto que los materiales que responden a la fórmula (I) pueden ser depositados según distintos procedimientos, y que la elección del procedimiento que se utilice para la deposición permite hacer que varíe la microestructura y en particular la porosidad y las propiedades de conducción electrónica e iónica de cada capa depositada.

En particular, la última capa 4 del electrodo, que queda en contacto con el gas, y en particular con el aire, es realizada de forma tal que queda constituida por partículas sólidas elementales que forman entre ellas poros abiertos y constituyen una red interconectada de materia sólida a través de todo su espesor, estando estas partículas sólidas elementales unidas en contacto unas con otras con un tamaño medio de las partículas elementales comprendido entre 100 nm y 5 μm - y típicamente del orden de 1 μm -.

El espesor de la última capa 4 está ventajosamente comprendido entre 1 μm y 5 μm .

Asimismo, el espesor de cada capa intermedia 3 superpuesta a la primera capa 2 está ventajosamente comprendido entre 1 μm y 5 μm .

El espesor de las distintas capas del electrodo, y en particular de la última capa 4 y de cada capa intermedia 3 superpuesta a la primera capa 2, es ajustado de forma tal que se obtiene un apropiado espesor total del electrodo.

Este espesor total del electrodo debe ser suficiente por una parte para permitir una suficiente actividad electrocatalítica (dependiendo esta actividad de la cantidad de materia en contacto con la cual puedan entrar las especies reactivas), y por otra parte para presentar una buena estabilidad termomecánica y evitar los cortocircuitos en funcionamiento. Para hacer esto, el espesor total del electrodo es superior a 1 μm , y preferiblemente superior a 5 μm . A la inversa, el espesor total del electrodo debe ser lo más pequeño posible para que el electrodo presente una resistividad que no sea demasiado elevada y para limitar los costes de fabricación.

La invención permite satisfacer el conjunto de estas condiciones, con un electrodo cuyo espesor está comprendido entre 1 μm y 15 μm .

Así, el espesor total del electrodo según la invención está preferiblemente comprendido entre 1 μm y 15 μm .

La porosidad volumétrica de la última capa 4 está comprendida entre el 10% y el 50%, y es típicamente del orden de un 30%. La última capa 4 se realiza por otro lado de forma tal que presenta una conductividad iónica superior a 10^{-4} S.cm⁻¹, y una conductividad electrónica superior a 50 S.cm⁻¹.

Para obtener tales características estructurales, puede en particular realizarse la última capa 4 mediante una deposición de barbotina, es decir, realizando una barbotina que contenga partículas de óxido(s) mixto(s) dispersadas en suspensión en un medio líquido, aplicando esta barbotina en forma de una capa, y después sometiendo al conjunto a

un tratamiento -y en particular a un tratamiento térmico- adaptado para provocar la evacuación del medio líquido. Una deposición de este tipo de una suspensión cargada con partículas de óxido(s) mixto(s) puede realizarse en la práctica según distintas técnicas que son en sí conocidas, como por ejemplo el revestimiento por inmersión (“dip-coating”), el revestimiento por rotación (“spin-coating”), la colada en banda, ...

El medio líquido que se utilice para realizar la barbotina puede ser un solvente acuoso o un solvente orgánico (seleccionado por ejemplo de entre los miembros del grupo que consta de un alcohol, una cetona, ...). Las partículas sólidas de cada óxido mixto pueden ser en sí mismas obtenidas por vía sol-gel, preparando una suspensión de sales de especies precursoras en un solvente, añadiendo una matriz de polímero orgánico a esta suspensión, y después sometiendo al conjunto a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 700°C y 1000°C. La elección de la temperatura permite en particular influenciar el tamaño de las partículas de óxido(s) que se obtienen.

Las partículas obtenidas son dispersadas en el solvente líquido para así formar la barbotina. Ventajosamente, se añade igualmente una determinada proporción minoritaria de al menos un agente porógeno que se selecciona por ejemplo de entre los miembros del grupo que consta de almidón, carbón, un compuesto fluorocarbonado (como por ejemplo PTFE), ... Tal agente porógeno inerte es igualmente eliminado al tener lugar la subsiguiente fase de tratamiento térmico.

El tratamiento de eliminación del medio líquido de la suspensión puede ser una calcinación a alta temperatura, típicamente del orden de 1000°C. Nada impide igualmente, como variante o bien en combinación, emplear cualquier otro tratamiento de eliminación, por ejemplo por evaporación.

Se obtiene una capa 4 homogénea, adherente y no fisurada que presenta un espesor del orden de varias micras.

Hay que mencionar igualmente que, como variante, la última capa 4 puede ser formada no mediante una deposición de barbotina, sino mediante una deposición llamada deposición de sol cargado. Una deposición de sol cargado se diferencia de una deposición de barbotina en que el medio líquido contiene a la vez partículas sólidas de óxido(s) mixto(s) y partículas de especies precursoras de óxido(s) mixto(s), es decir, en la práctica partículas de sales metálicas, como en una deposición tipo sol-gel. Una deposición de sol cargado se diferencia igualmente de una deposición sol-gel en que no se añade matriz de polímero orgánico alguna a la suspensión líquida.

Han sido obtenidos excelentes resultados con una última capa 4 constituida por un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de $LNiO_3$, $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$, $L_3Ni_2O_{7-\delta}$ y $L_4Ni_3O_{10-\delta}$, siendo L seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de La, Pr y Nd.

Entre dicha primera capa 2 y dicha última capa 4 puede estar interpuesta al menos una capa intermedia 3. Una capa intermedia 3 de este tipo presenta características intermedias entre las de la primera capa 2 y las de la última capa 4, principalmente en lo relativo a su porosidad y sus propiedades de conducción iónica y de conducción electrónica. En particular, la porosidad de las distintas capas es creciente desde la de la primera capa 2 hasta la de la última capa 4. Además, la primera capa 2 es la que presenta la mayor conductividad iónica, y la conductividad iónica es decreciente desde la de la primera capa 2 hasta la de la última capa 4. A la inversa, la primera capa 2 es la que presenta la conductividad electrónica más baja, y la conductividad electrónica es creciente desde la de la primera capa 2 hasta la de la última capa 4.

Preferiblemente, cada capa intermedia 3 resulta de una deposición seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de una deposición de barbotina y una deposición de sol cargado, es decir que la misma es realizada según un procedimiento de deposición similar al de la última capa 4. Así, la microestructura de cada capa intermedia 3 es similar a la de la última capa 4, y es por lo tanto distinta de la de la primera capa 2.

Así pues, un electrodo de gas según la invención presenta un gradiente de microestructura, de porosidad y de composición a través de su espesor, desde el sustrato sólido 1 hasta su superficie externa libre destinada a ser puesta en contacto con un gas.

Un electrodo de gas de este tipo según la invención puede hacer de cátodo para una célula electroquímica que forme una pila de combustible de óxido sólido apta para convertir energía química en energía eléctrica a una temperatura de funcionamiento comprendida entre 600°C y 800°C. En el cátodo que es puesto en contacto con aire, el oxígeno gaseoso es reducido en aniones O^{2-} que se difunden a través del electrolito para reaccionar con el hidrógeno que sale del ánodo dispuesto en una cara opuesta del sustrato electrolítico. Un ánodo de este tipo puede estar formado por un compuesto de cerámica-metal (comúnmente llamado “cermet”) poroso, como por ejemplo una cerámica similar a la que constituye el electrolito sólido, pero en la cual ha sido dispersado un metal, como por ejemplo níquel metálico.

Ejemplos

Se han realizado seis muestras de electrodos según la invención, referenciados a continuación respectivamente con los números de referencia [1], [2], [3], [4], [5] y [6].

El protocolo experimental de preparación de estas muestras es el siguiente.

ES 2 353 441 T3

Muestra [1]

Preparación mediante deposición sol-gel de la primera capa 2

5 La primera capa 2 se realiza por el procedimiento de sumergir y retirar (“dip-coating”) un sustrato 1 formado por una pastilla de circonio itriado (YSZ) pulido de 1 cm de diámetro, con una velocidad controlada (de 3 cm/min.) en un sol polimérico.

10 El sol se prepara a partir del protocolo descrito por la US 3330697 (Péchini), y resulta de la mezcla de precursores de los óxidos, del tipo nitrato de níquel y nitrato de lantano, introducidos en proporciones estequiométricas. Para esta muestra, los precursores son introducidos con una relación catiónica $\text{La}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ igual a 1,98, lo cual permite formar tras el recocido del sol el óxido $\text{La}_{1,98}\text{NiO}_{4+\delta}$.

15 Se añaden igualmente agentes orgánicos, y en particular acetilacetona, hexametileno tetramina y ácido acético. Tras calentamiento del sol a 70°C, durante una decena de minutos para así obtener una viscosidad adecuada (del orden de 30 mPa.s), se realiza la deposición.

20 La película de sol es a continuación calcinada bajo aire a 700°C durante 2 h 00', con una lenta subida de temperatura (50°C/h), a fin de eliminar los compuestos orgánicos y proceder a la cristalización del óxido.

Preparación por deposición de barbotina de la capa intermedia 3

25 La capa intermedia 3 se realiza por el procedimiento de sumergir y retirar (“dip-coating”) el sustrato 1 de YSZ recubierto por la primera capa 2 cristalizada, con una velocidad controlada (de 3 cm/min.) en una suspensión.

30 La suspensión se prepara por medio de la dispersión de un polvo cerámico del óxido $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ en un medio orgánico o acuoso. Dicho medio puede contener distintos agentes surfactantes tales como un agente dispersante, un agente ligante y un agente plastificante. Por otro lado, la suspensión puede igualmente contener un agente porógeno. El polvo cerámico se obtiene por calcinación bajo aire de los soles poliméricos, a 1000°C durante 2 h. La suspensión es homogeneizada por ejemplo mediante la utilización de ultrasonidos.

35 La capa obtenida es a continuación calcinada bajo aire a 1000°C durante 2 h. Para aumentar el espesor de esta capa porosa, pueden realizarse varias deposiciones y/o puede aumentarse la carga de partículas cerámicas.

Preparación por deposición de barbotina de la última capa 4

40 La última capa 4 se prepara de la misma manera como la capa intermedia 3, pero con un polvo cuya composición es $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Muestra [2]

45 La primera capa 2 de esta muestra se realiza como se ha indicado anteriormente para la muestra [1], pero con una relación catiónica $\text{La}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ igual a 1,33, que permite formar tras el recocido del sol el óxido $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

La capa intermedia 3 se prepara como se ha descrito anteriormente en el caso de la muestra [1].

50 La última capa 4 se prepara mediante deposición de barbotina como se ha descrito anteriormente en el caso de la muestra [1], con un polvo cuya composición es LaNiO_3 . Para obtener granos de diámetro superior a una micra, el polvo es recocido bajo aire a una temperatura superior a la temperatura de calcinación de los soles, y por ejemplo a una temperatura de 1200°C, y/o durante un tiempo de mantenimiento a temperatura superior a 2 h, y por ejemplo de 10 h.

55

Muestra [3]

60 La primera capa 2 se prepara como se ha descrito anteriormente en el caso de la muestra [1].

La capa intermedia 3 se prepara como se ha descrito anteriormente en el caso de la muestra [1], pero utilizando un polvo cuya composición es $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

65 La última capa 4 se prepara como se ha descrito anteriormente en el caso de la muestra [2], pero con un polvo cuya composición es $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

ES 2 353 441 T3

Muestra [4]

La primera capa 2 se realiza mediante una deposición sol-gel como se ha descrito anteriormente en el caso de la muestra [1], pero con una mezcla de nitrato de níquel y nitrato de neodimio introducidos con una relación catiónica $\text{Nd}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ igual a 1,95.

La relación molar total de los cationes Nd^{3+} y Ni^{2+} referidos al agente quelante (la acetilacetona) se fija en 3. La relación molar de la acetilacetona referida a la hexametilenoctetramina se fija en 1.

Han sido realizadas 3 deposiciones, con una etapa de calcinación a 700°C tras cada deposición.

La última capa 4 de esta muestra [4] (que no comprende más que dos capas 2, 4 apiladas sobre el sustrato 1) se realiza mediante una deposición de barbotina, con una barbotina formada por 10 g de polvo de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_4$ dispersado en 15 g de solvente. El solvente es una mezcla azeotrópica de etilmetilcetona y etanol (66/34% volumétrico). La barbotina contiene igualmente 100 mg de un dispersante comercial referenciado con la referencia C213 y 1 g de ligante tipo polietilenglicol. Se deposita la última capa 4 porosa sobre la primera capa 2 y se calina la muestra bajo aire a 1000°C durante 1 h, con una corta meseta a 400°C . La velocidad de calentamiento es de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta 400° , y después es de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta 1000°C .

Muestra [5]

La primera capa 2 de esta muestra se realiza mediante una deposición sol-gel como se ha descrito en el caso de la muestra [4] con una mezcla de nitrato de níquel y nitrato de neodimio introducidos con una relación catiónica $\text{La}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ igual a 1,98. Se añaden igualmente agentes orgánicos tales como acetilacetona, hexametilenoctetramina y ácido acético. La relación molar total de los cationes La^{3+} y Ni^{2+} referidos al agente quelante (la acetilacetona) se fija en 3. La relación molar de la acetilacetona referida a la hexametilenoctetramina se fija en 1.

La película de sol es a continuación calcinada bajo aire a 700°C durante 2 h 00', con una lenta subida de temperatura ($50^\circ\text{C}/\text{h}$). Se han realizado tres deposiciones con una etapa de calcinación a 700°C con una velocidad de subida de temperatura de $100^\circ\text{C}/\text{h}$ tras cada deposición.

La segunda y última capa 4 porosa de esta muestra se realiza mediante una deposición de barbotina constituida por 10 g de polvo de óxido mixto $\text{La}_2\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ dispersado en 15 g de solvente. El solvente es una mezcla azeotrópica de etilmetilcetona y etanol (66/34% volumétrico). La barbotina contiene asimismo 100 mg de un dispersante comercial referenciado con la referencia C213 y 1 g de ligante tipo polietilenglicol. La capa 4 porosa es depositada sobre la primera capa 2 y la muestra es calcinada bajo aire a 1000°C durante 1 h, con una corta meseta a 400°C . La velocidad de calentamiento es de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta 400°C , y después es de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta 1000°C .

Muestra [6]

La primera capa 2 de esta muestra se prepara como se ha descrito anteriormente en el caso de la muestra [4].

La segunda y última capa 4 porosa de esta muestra se prepara mediante deposición de barbotina como se ha descrito anteriormente en el caso de la muestra [5].

La tabla que figura más adelante expresa las características principales de las distintas muestras.

Las figuras 1 a 3 son esquemas que ilustran la microestructura de los electrodos que están respectivamente en conformidad con las muestras [1], [2] y [3].

Por otro lado, se han realizado mediciones de impedancia en las muestras [4] a [6]. La conductividad total de las semicélulas que forman las muestras ha sido medida por espectroscopia de impedancia compleja, técnica que permite separar las contribuciones del electrolito y de la reacción de electrodo (estando ésta última ligada al material constitutivo del electrodo y a la arquitectura de las distintas deposiciones). Las mediciones han sido registradas por un impedancímetro Solartron® 1260 y tratadas por un programa informático Z.View®. La amplitud de la tensión alterna ha sido fijada en 50 mV. Las mediciones han sido efectuadas bajo aire atmosférico para temperaturas comprendidas entre 100°C y 800°C y para frecuencias que varían de 10^6 Hz a 10^{-2} Hz o $5 \cdot 10^{-3}$ Hz. La resistencia de polarización del cátodo se determina por medio de la extrapolación en el eje de las reales de las contribuciones eléctricas aparentes a las medianas y bajas frecuencias. Estas dos contribuciones son generalmente modelizables mediante dos semicírculos adyacentes o superpuestos, en el modo de representación de los diagramas de Nyquist. La resistencia de polarización específica ASR cuyo valor está representado en la figura 4 se determina mediante la fórmula:

$$\text{ASR} = \text{Rp} \cdot \text{S} / 2$$

donde S es el área macroscópica de la superficie libre del electrodo en contacto con el aire.

ES 2 353 441 T3

Como se ve en la figura 4, las muestras [4], [5] y [6] según la invención funcionan todas a 700°C, e incluso para algunas a una temperatura más baja, que puede ir hasta 650°C, y presentan todas ellas un valor de resistencia de polarización específica muy satisfactorio, del orden de 1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800°C.

- 5 Por añadidura, se constata que las muestras según la invención presentan una buena estabilidad química. Este resultado se basa principalmente en pruebas de reactividad realizadas a partir de la calcinación a 800°C bajo aire durante 3 semanas de mezclas pulverulentas de los óxidos YSZ, material de electrolito, y de los óxidos mixtos de la fórmula (I). No se ha observado fase parásita alguna como resultado de esta experimentación. Por otro lado, se han realizado pruebas similares con capas, y las mismas han conducido a la obtención de los mismos resultados.
- 10 Finalmente, estudios realizados con materiales de electrolitos conductores de protones del tipo LBO_4 han conducido a los mismos resultados. El análisis de las muestras sometidas a ensayo ha sido efectuado por difracción de rayos X de las mezclas pulverulentas y de las superficies de las distintas capas, así como mediante estudios microscópicos acoplados a estudios por espectroscopia de dispersión electrónica realizados en cortes en rodajas de las células electroquímicas.
- 15 Así, las distintas muestras según la invención son ampliamente compatibles con una aplicación en una pila de combustible, por ejemplo. Los materiales constitutivos de un electrodo según la invención y los procedimientos de fabricación empleados son por otro lado económicos y pueden ser realizados a escala industrial en buenas condiciones de rentabilidad.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

| muestra | [1] figura 1 | [2] figura 2 | [3] figura 3 | [4] | [5] | [6] |
|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| sustrato sólido | circonio itriado | circonio itriado | circonio itriado | circonio itriado | circonio itriado | circonio itriado |
| primera capa | $\text{La}_{2x}\text{NiO}_4$ | $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ | $\text{La}_{2x}\text{NiO}_4$ | $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_4$ | $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_4$ | $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_4$ |
| procedimiento de deposición | sol-gel | sol-gel | sol-gel | sol-gel | sol-gel | sol-gel |
| tamaño de los granos | 200 nm | 200 nm | 200 nm | | | |
| porosidad | 10% | 10% | 10% | | | |
| espesor | 300 nm | 300 nm | 300 nm | | | |
| capa intermedia | $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ | $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ | La_2NiO_4 | - | - | - |
| procedimiento de deposición | barbotina | barbotina | barbotina | - | - | - |
| tamaño de los granos | 1 a 3 μm | 1 a 3 μm | 1 a 3 μm | - | - | - |
| porosidad | 30% | 30% | 30% | - | - | - |
| espesor | 7 μm | 7 μm | 5 μm | - | - | - |
| última capa | La_2NiO_4 | LaNiO_3 | $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ | $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_4$ | $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ | $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ |
| procedimiento de deposición | barbotina | barbotina | barbotina | barbotina | | |
| tamaño de los granos | 1 a 3 μm | 3 a 5 μm | 3 a 5 μm | | | |
| porosidad | 40% | 40% | 40% | | | |
| espesor | 7 μm | 10 μm | 10 μm | | | |

ES 2 353 441 T3

Las figuras 5a, 5b, 5c, 5d representan fotografías de microscopio electrónico de distintas partes de la muestra [4] según la invención.

5 Las figuras 5a, 5b, 5c representan la interfase entre la primera capa 2 y la última capa 4 que está superpuesta encima de ella, con un aumento variable (2000, 5000 y 10000 aumentos respectivamente). La figura 5d muestra la interfase entre el electrolito 1 y la primera capa 2. Como se ve, la primera capa 2 es porosa, pero menos porosa que la última capa 4. Se constata además que se obtienen perfectamente las distintas características estructurales mencionadas anteriormente.

10 Ni que decir tiene que la invención puede ser objeto de muy numerosas variantes de realización con respecto a las únicas formas de realización descritas y representadas en las figuras. En particular, puede variar el número de capas. Para cada capa que se deposite, es fácil ajustar las características de cada etapa de deposición para obtener la porosidad deseada y las apropiadas propiedades de conducción iónica y electrónica.

15

Referencias citadas en la descripción

20 *Esta lista de referencias que cita el solicitante se aporta solamente en calidad de información para el lector y no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha procedido con gran esmero al compilar las referencias, no puede excluirse la posibilidad de que se hayan producido errores u omisiones, y la OEP se exime de toda responsabilidad a este respecto.*

Documentos de patente citados en la descripción

- 25
- WO 9933134 A [0005]
 - EP 0510820 A [0005]
 - FR 2697947 [0005]
 - JP 2006012764 B [0005]
 - JP 2005183279 B [0005]
 - WO 2005099003 A [0006]
 - US 3330697 A [0069]
- 30

Literatura no de patentes que se cita en la descripción

- 35
- M. Greenblat. Ruddlesden-Popper nickelates $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$: structure and properties. *Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, vol. 2, 174-183 [0024]
 - F. Mauvy *et al.* Oxygen reduction on porous $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ electrodes. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, 2669-2672 [0024]
 - M. Greenblatt. Ruddlesden-Popper nickelates $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$: structure and properties. *Current opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, vol. 2, 174-183 [0033]
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

REIVINDICACIONES

1. Electrodo de gas que comprende una pluralidad de capas (2, 3, 4) apiladas unas sobre otras a partir de un sustrato sólido (1) tal como un electrólito sólido, estando las distintas capas (2, 3, 4) adaptadas para permitir el paso de especies reactivas a través del espesor de este electrodo, y comprendiendo dichas capas a una primera capa (2) en contacto con dicho sustrato sólido (1) y una última capa (4) que presenta una superficie libre externa destinada a ser puesta en contacto con un gas, estando cada una de dichas capas constituida por al menos un óxido mixto;

estando dicho electrodo de gas **caracterizado** por el hecho de que:

- cada una de dichas capas (2, 3, 4) está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las perovskitas y de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la siguiente fórmula general (I):



donde L es un elemento seleccionado de entre los miembros del grupo de las tierras raras, Ni representa al níquel, M es un metal de transición, n es un número entero no nulo, x , y y δ son números reales que satisfacen las relaciones siguientes:

$$0 \leq x < n+1$$

$$0 \leq y < n$$

$$0 \leq \delta \leq 0,25,$$

- dicha primera capa (2) está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I),
- la microestructura de dicha primera capa (2) es distinta de la microestructura de dicha última capa (4),
- la porosidad de las distintas capas (2, 3, 4) aumenta desde dicha primera capa (2), cuya porosidad es la más pequeña, hasta dicha última capa (4), cuya porosidad es la más grande,
- las distintas capas (2, 3, 4) apiladas unas sobre otras forman una red de materia sólida interconectada entre la superficie libre externa de la última capa (4) y el sustrato sólido (1), presentando un espesor total superior a $1 \mu\text{m}$.

2. Electrodo según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que la microestructura de dicha primera capa (2) es distinta de la microestructura de la capa (3, 4) superpuesta en contacto con esta primera capa (2).

3. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** por el hecho de que la diferencia de microestructuras proviene de distintas proporciones para los distintos elementos constitutivos del material.

4. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por el hecho de que dicha última capa (4) está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las perovskitas y de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I), y todas las otras capas (2, 3) están constituidas por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula general (I).

5. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por el hecho de que cada una de las capas (2, 3, 4) está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula general (I), y de que los elementos L y M son los mismos para todas las susodichas capas (2, 3, 4) del electrodo.

6. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por el hecho de que L es un elemento seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de La, Pr, Nd, Sm, Eu, Er y Gd, y M es un metal de transición seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de Fe, Co y Mn.

7. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por el hecho de que para dicha primera capa (2) se tiene que $n-x \neq 1$.

8. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** por el hecho de que para dicha primera capa (2) se tiene que $(n+1-x)/(n-y) < 2$.

ES 2 353 441 T3

9. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** por el hecho de que dicha primera capa (2) está constituida por un óxido mixto de fórmula $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$, siendo L seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de La, Pr y Nd.
- 5 10. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** por el hecho de que dicha última capa (4) está constituida por un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de $LNiO_3$, $L_{2-x}NiO_{4\delta}$, $L_3Ni_2O_{7-\delta}$ y $L_4Ni_3O_{10-\delta}$, siendo L seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de La, Pr y Nd.
- 10 11. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** por el hecho de que dicha primera capa (2) está constituida por partículas sólidas elementales unidas en contacto unas con otras, siendo el tamaño medio de estas partículas elementales inferior a 300 nm.
- 15 12. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** por el hecho de que el espesor de dicha primera capa (2) es inferior a 200 nm, y es en particular del orden de 50 nm.
- 20 13. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** por el hecho de que dicha última capa (4) está constituida por partículas sólidas elementales que forman entre ellas poros abiertos y constituyen una red interconectada de materia sólida a través de todo su espesor.
- 25 14. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** por el hecho de que dicha última capa (4) está constituida por partículas sólidas elementales unidas en contacto unas con otras, estando el tamaño medio de estas partículas elementales comprendido entre 100 nm y 5 μm .
- 30 15. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** por el hecho de que el mismo comprende entre dos y cinco capas apiladas sobre el sustrato sólido, presentando las distintas capas (2, 3, 4) apiladas un espesor total comprendido entre 1 μm y 15 μm .
- 35 16. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** por el hecho de que dicha primera capa (2) presenta una porosidad inferior a un 10% volumétrico.
- 40 17. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** por el hecho de que dicha última capa (4) presenta una porosidad superior al 10% e inferior al 50% volumétrico.
- 45 18. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** por el hecho de que el mismo presenta una pluralidad de capas (3, 4) superpuestas a dicha primera capa (2) en contacto con el sustrato sólido (1), y cuya porosidad es creciente desde dicha primera capa (2) hasta dicha última capa (4).
- 50 19. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** por el hecho de que cada una de dichas capas (2, 3, 4) resulta de al menos una deposición seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de una deposición de barbotina, una deposición de sol cargado y una deposición sol-gel.
- 55 20. Electrodo según las reivindicaciones 18 y 19, **caracterizado** por el hecho de que al menos una capa intermedia (3) entre dicha primera capa (2) y dicha última capa (4) resulta de al menos una deposición seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de una deposición de barbotina y una deposición de sol cargado.
- 60 21. Electrodo según una de las reivindicaciones 19 o 20, **caracterizado** por el hecho de que dicha primera capa (2) resulta de al menos una deposición sol-gel.
22. Electrodo según una de las reivindicaciones 19 a 21, **caracterizado** por el hecho de que dicha última capa (4) resulta de al menos una deposición seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de una deposición de barbotina y una deposición de sol cargado.
23. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizado** por el hecho de que de entre las distintas capas (2, 3, 4), dicha primera capa (2) es la que presenta la mayor conductividad iónica.
- 55 24. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizado** por el hecho de que dicha primera capa (2) está hecha de un material cuya conductividad iónica es superior o igual a $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.
- 60 25. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 24, **caracterizado** por el hecho de que dicha última capa (4) está hecha de un material cuya conductividad iónica es superior a $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ y cuya conductividad electrónica es superior a 50 S.cm^{-1} .
- 65 26. Procedimiento de fabricación de un electrodo de gas en el cual se apila una pluralidad de capas unas sobre otras a partir de un sustrato sólido (1) tal como un electrólito sólido, siendo las distintas capas (2, 3, 4) realizadas para permitir el paso de especies reactivas a través del espesor de este electrodo, y comprendiendo dichas distintas capas a una primera capa (2) en contacto con dicho sustrato sólido (1) y una última capa (4) que presenta una superficie libre externa que está destinada a ser puesta en contacto con un gas, estando cada una de dichas capas (2, 3, 4) constituida por al menos un óxido mixto; estando dicho procedimiento de fabricación **caracterizado** por el hecho de que:

ES 2 353 441 T3

- se realiza cada una de dichas capas (2, 3, 4) de forma tal que la misma esté constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las perovskitas y de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la siguiente fórmula general (I):



donde L es un elemento seleccionado de entre los miembros del grupo de las tierras raras, Ni representa al níquel, M es un metal de transición, n es un número entero no nulo, y x, y y δ son números reales que satisfacen las relaciones siguientes:

$$0 \leq x < n+1$$

$$0 \leq y < n$$

$$0 \leq \delta \leq 0,25,$$

- dicha primera capa (2) se realiza de forma tal que está constituida por al menos un óxido mixto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las fases de Ruddlesden-Popper que responden a la fórmula (I);
- se realiza dicha primera capa (2) según un procedimiento de deposición distinto del procedimiento de deposición con el cual se realiza dicha última capa (4), de forma tal que:
 - la microestructura de dicha primera capa (2) es distinta de la microestructura de dicha última capa (4);
 - la porosidad de las distintas capas (2, 3, 4) aumenta desde dicha primera capa (2), cuya porosidad es la más pequeña, hasta dicha última capa (4), cuya porosidad es la más grande;
- se realizan las distintas capas (2, 3, 4) apiladas de forma tal que las mismas forman una red de materia sólida interconectada entre la superficie libre externa de la última capa (4) y el sustrato sólido (1), presentando un espesor total superior a $1 \mu\text{m}$.

27. Procedimiento según la reivindicación 26, **caracterizado** por el hecho de que se realiza dicha primera capa (2) según un procedimiento de deposición distinto del procedimiento de deposición de la capa (3, 4) superpuesta en contacto con esta primera capa.

28. Procedimiento según una de las reivindicaciones 26 o 27, **caracterizado** por el hecho de que se deposita dicha primera capa (2) sobre el sustrato sólido mediante al menos una deposición sol-gel en la cual se mezclan en un solvente especies precursoras destinadas a formar al menos un óxido mixto, después se mezcla la suspensión con una matriz de polímero orgánico, después se aplica esta mezcla sobre el sustrato sólido, y después se somete al conjunto a un tratamiento térmico adaptado para ocasionar la cristalización de cada óxido mixto y la descomposición de la matriz de polímero orgánico.

29. Procedimiento según una de las reivindicaciones 26 a 28, **caracterizado** por el hecho de que se aplica dicha última capa (4) realizando al menos una deposición de barbotina en la cual se realiza una barbotina que contiene partículas sólidas de al menos un óxido mixto dispersadas en un medio líquido, después se aplica esta barbotina en forma de al menos una capa, y después se somete al conjunto a un tratamiento adaptado para ocasionar la evacuación del medio líquido.

30. Procedimiento según una de las reivindicaciones 26 a 29, **caracterizado** por el hecho de que se aplica dicha última capa (4) realizando al menos una deposición de sol cargado en la cual se realiza una suspensión que contiene partículas sólidas dispersadas en una solución líquida de precursores de especies destinadas a formar al menos un óxido mixto, después se aplica esta suspensión en forma de al menos una capa, y después se somete al conjunto a un tratamiento adaptado para ocasionar la deposición y la cristalización de los óxidos mixtos y la evacuación de la fase líquida.

31. Procedimiento según una de las reivindicaciones 26 a 30, **caracterizado** por el hecho de que se depositan sobre el sustrato sólido (1) entre dos y cinco capas (2, 3, 4), presentando las distintas capas (2, 3, 4) apiladas un espesor total comprendido entre $1 \mu\text{m}$ y $15 \mu\text{m}$.

32. Procedimiento según una de las reivindicaciones 26 a 31, **caracterizado** por el hecho de que el sustrato sólido (1) es un electrolito sólido estanco a los gases seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de las cerámicas conductoras de aniones O^{2-} y de las cerámicas conductoras de protones.

ES 2 353 441 T3

33. Célula electroquímica que comprende al menos un electrodo de gas, **caracterizada** por el hecho de que la misma comprende al menos un electrodo de gas según una de las reivindicaciones 1 a 25.

5 34. Célula electroquímica de pila de combustible, **caracterizada** por el hecho de que la misma comprende un electrolítico sólido que lleva un cátodo formado por un electrodo de aire según una de las reivindicaciones 1 a 25.

35. Célula electroquímica según una de las reivindicaciones 33 o 34, **caracterizada** por el hecho de que el electrodo de gas presenta una forma globalmente plana.

10 36. Célula electroquímica según una de las reivindicaciones 33 o 34, **caracterizada** por el hecho de que la misma presenta una forma globalmente cilíndrica, y en particular cilíndrica de revolución.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

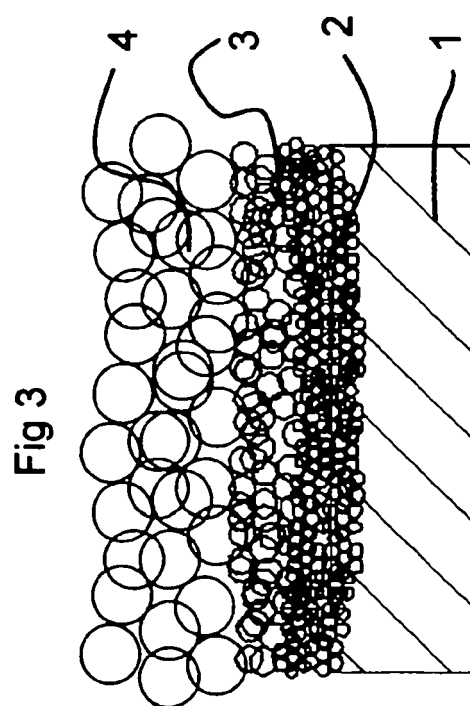
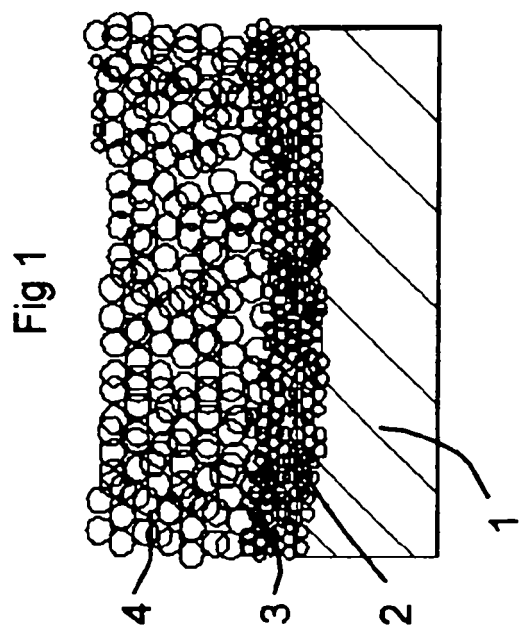
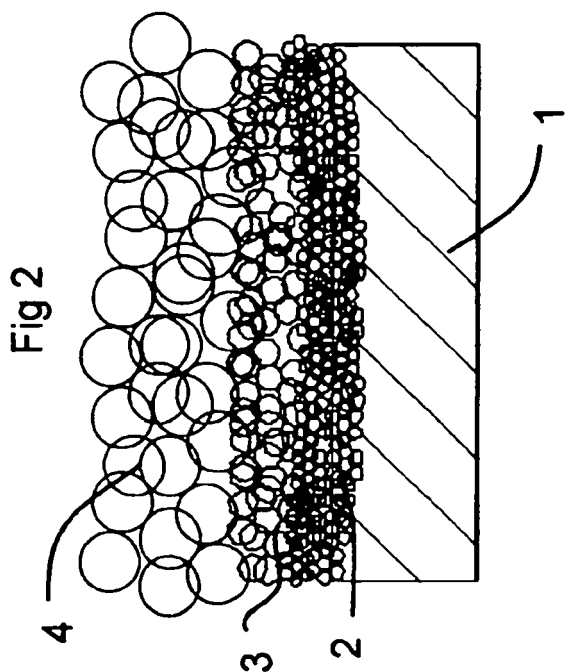


Fig 4

